

USER COM

Informations aux utilisateurs des systèmes d'analyse thermique METTLER TOLEDO

2/98

Chers clients

L'objectif du UserCom est de présenter les nouvelles applications de l'analyse thermique. Nous aimerions ici remercier tout particulièrement tous les clients qui ont contribué à la publication de ce numéro.

Nous y citons également les petites remarques qui souvent facilitent le travail de tous les jours.

Des informations complètes sur des sujets particuliers (thermoplastiques, pharmacologie, produits alimentaires) se trouvent dans nos manuels d'application.

Conseils sur la cinétique sans modèle

8

TA TIP

Pourquoi la cinétique sans modèle?

La vitesse d'une réaction chimique dépend de la température et de la quantité de substances qui n'a pas encore réagi (ou du taux de conversion α). La relation d'Arrhénius est en général utilisée pour exprimer la dépendance de la température (énergie d'activation). L'influence du taux de conversion est plus difficile à décrire. La cinétique du n^{ème} ordre est une modélisation simple, selon laquelle la vitesse initiale d'une réaction isotherme correspond aux constantes cinétiques à cette température. La vitesse diminue régulièrement vers 0 lorsque la réaction se poursuit. L'énergie d'activation est supposée constante. Dans la pratique, plus particulièrement lors de réactions en phase solide, de réactions hétérogènes (p. ex.: séparation des gaz) ou de réactions parallèles, la fonction de a est complexe et l'énergie d'activation dépend du taux.

La cinétique sans modèle (CSM) est basée sur le fait que la fonction de a et l'énergie d'activation dépendent du taux de conversion mais qu'elles sont - indépendamment de la vitesse de chauffe employée - toujours identiques pour un taux de conversion donné (méthode d'isoconversion). Elles peuvent donc être calculées à partir de plusieurs mesures effectuées à différentes vitesses.

La principale application des études cinétiques consiste dans les prévisions vraiment exactes du taux de conversion à (presque) n'importe quelle température ou vitesse de chauffe.

Sommaire

TA-TIP

- **Conseils sur la cinétique sans modèle**

Nouveau dans la gamme de vente

- Logiciel STAR® V6.0
- Nouvelles substances de référence
- Couvercle de creuset avec trou de 50 μm

Applications

- Polymorphie avec la DSC
- Mesures du gonflement de films minces de polymère à l'aide de la TMA
- La vitrification lors du durcissement isotherme de résines époxy avec l'ADSC
- Mesures TGA à pression réduite
- La DSC dans l'analyse des défaillances de matériaux synthétiques

| Réaction | DSC | TGA |
|--|-----|-----|
| Polymérisation | 0 | |
| Polyaddition | 0 | |
| Polycondensation | 0 | o |
| Pyrolyse | o | 0 |
| Décomposition thermique | o | 0 |
| Dégradation par oxydation | 0 | o |
| Séparation de l'eau de cristallisation | 0 | 0 |

Marche à suivre

Technique

La majorité des réactions est étudiée avec la DSC. Si vous pensez que l'évolution du poids est proportionnelle à la progression de la réaction, vous pouvez également utiliser la thermogravimétrie.

Essais préalables

La substance étudiée, aussi homogène que possible (lors de systèmes à plusieurs composants, réaliser un mélange le plus homogène possible), est mesurée dans un préessai à une vitesse élevée (gain de temps), 10 ou 20 K/min par ex., afin d'évaluer les températures initiales et finales nécessaires aux autres mesures à d'autres vitesses de chauffe.

Echantillons et creusets

Vérifier si le creuset de l'échantillon n'est pas corrodé. Choisir éventuellement un autre creuset (acier inoxydable, or, par ex.). L'échantillon, reste-t-il dans le creuset (pas de projection ni de débordement)? Mettre éventuellement moins de matière ou couvrir l'échantillon d'une poudre inerte ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Si le signal de mesure est faible, la correction automatique de la courbe à blanc est conseillée.

Technique de mesure

DSC: la taille du(des) pic(s) est-elle de 1 mW au moins (idéal: 5 mW)? Sinon, utiliser plus d'échantillon. Si le couvercle du creuset doit être percé, employer si possible des diamètres de trous identiques (de petits trous déplacent certaines réactions vers les hautes températures).

TGA: La réaction étudiée, produit-elle une variation de masse de 100 μg au moins (idéal: 5 mg)? Sinon, utiliser plus d'échantillon.

Mesures

Préparer trois à quatre creusets avec la quantité d'échantillon optimale déterminée dans les préessais. Etablir des méthodes avec (2), 5, 10, 20 K/min. Penser qu'aux faibles vitesses, les plages de température doivent être plus basses (les réactions chimiques sont déplacées vers les températures plus élevées pour les vitesses plus élevées). Ne jamais prendre 10, 11 et 12 K/min par ex., car les différences sont trop faibles et l'incertitude des résultats trop grande.

Exploitation

Contrôle

DSC: Contrôler si les chaleurs de réaction à toutes les vitesses de chauffe sont constantes à $\pm 10\%$ près (les chaleurs de la réaction dépendent légèrement de la température). Un résultat aberrant indique une mauvaise préparation d'échantillon.

TGA: Déterminer les hauteurs de palier (palier horizontal). Les valeurs en pour-cent, sont-elles identiques à $\pm 5\%$ près? Ici aussi, un résultat aberrant indique souvent une mauvaise préparation d'échantillon.

Réglages

Si vous souhaitez faire des prévisions sur les taux inférieurs à 10 % ou supérieurs à 90 %, intégrez plus de points de mesure que les 100 utilisés normalement dans l'exploitation: cinétique/réglages d'exploitation/ nombre de points: 500 par exemple.

Exploitation taux de conversion

Visualiser les courbes de mesure en fonction de la température de référence.

Les limites d'exploitation choisies par l'utilisateur l'emportent souvent sur les limites automatiques (réglage/limites/limites manuelles).

Vous avez souvent plus de liberté, lors de mesures thermogravimétriques, si vous exploitez la courbe DTG (thermogravimétrie différentielle) comme une courbe DSC.

Vous pouvez en particulier éviter, par le choix de lignes de base adaptées, la superposition de réactions secondaires inintéressantes. Il vous faut pour cela l'option de logiciel „Exploitation DSC“.

Essayez de définir, pour chaque vitesse employée, des limites qui englobent la plage de la réaction chimique et cliquez sur DSC/taux de conversion (pour les courbes TGA: TG/taux de conversion). Lors du calcul du taux de conversion à partir des courbes DSC, ouvrez une petite fenêtre d'information que vous validez avec OK

(la CSM n'est en général employée que si la réaction chimique peut être mesurée de $\alpha = 0$ à $\alpha = 100\%$). Pour une meilleure vue d'ensemble, attribuer les mêmes couleurs aux courbes de conversion et de mesure Placez les courbes du taux de conversion avec un système de coordonnées plus petit, par ex., en bas, à droite, dans la fenêtre d'exploitation (ouvrir le cadre correspondant, sélectionner l'ordonnée a, affichage/coordonnées dans cadre). Effacez les tableaux affichés du taux de conversion.

Interprétation

Les courbes du taux de conversion peuvent être à présent interprétées:

- Les courbes, sont-elles régulièrement décalées vers la droite lorsque la vitesse augmente? Est-ce qu'elles se croisent? Si une courbe est aberrante, contrôler les limites d'exploitation, pour la DSC, également le type de ligne de base. La courbe du taux de conversion, est-elle meilleure? Si non, répéter la mesure. (Si une seule courbe des quatre est un „intrus“, l'effacer).

- Observer à l'aide du zoom le taux de conversion de 0 à 10 %. N'y a-t-il ici aussi aucun chevauchement?

Vérifier ensuite les 10 % supérieurs (de 90 à 100 %)!

Si ces courbes de taux de conversion conviennent, placer les courbes de mesure avec un système de coordonnées plus petit dans la fenêtre, en bas, à gauche par ex..

Exploitation cinétique

Sélectionnez toutes les courbes de taux (maintenir la touche Ctrl appuyée) et poursuivez avec Cinétique/Cinétique sans modèle. La courbe de l'énergie d'activation est visualisée après quelques secondes. Cliquez deux fois sur les ordonnées pour pouvoir évaluer l'ordre de grandeur. TA/Tableau permet de représenter numériquement l'énergie d'activation: entrez une valeur initiale et un incrément de 10 % puis employez Réglage/mode résultats/unité des abscisses. L'énergie d'activation se trouve en général dans la page de 50 à 400 kJ/mol.

Cinétique appliquée

Courbe et tableau du taux de conversion: Cliquez sur Cinétique/appliquée sans modèle/Courbe et tableau du taux. Vous obtenez ainsi la courbe du taux avec une abscisse correspondant à la plage d'exploitation de la mesure la plus lente. Les cinq températures sont réparties régulièrement au dessus de la plage d'exploitation de la mesure la plus lente. Seuls les temps de réaction qui ne dépassent pas la plage des abscisses sont imprimés dans le tableau. Vous pouvez à présent optimiser l'exploitation selon vos besoins:

Cinétique/Définition paramètres taux, durée maximale: 60 min, Températures: 120, 140 et 160 °C, Taux: 50, 90 et 95 %. Pour modifier les températures ou les taux, effacer les valeurs proposées en cliquant plusieurs fois sur le bouton Effacer. N'oubliez

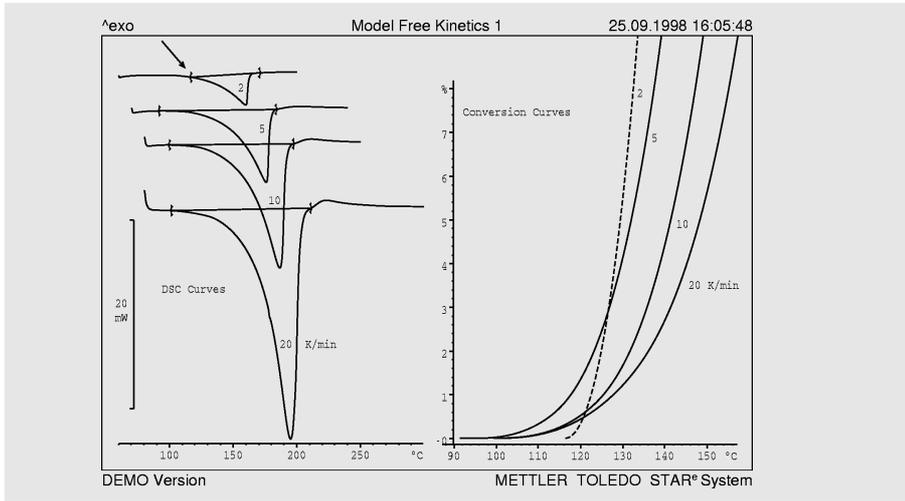


Figure 1: Les courbes DSC de la déshydratation du semihydrate CaSO_4 sont représentées à gauche pour différentes vitesses (creuset standard Al, couvercle percé, diamètre du trou: 50 μm environ). Le léger pic exothermique juste après le pic de déshydratation est une transformation solide-solide de l'anhydrite formé. Les limites sont donc placées avant ce pic pour les calculs cinétiques. Un agrandissement des courbes calculées est représenté à droite. La courbe 2 K/min, en pointillés, ne «cadre» pas avec les autres, ceci en raison d'une mauvaise limite d'exploitation à gauche de la courbe DSC (flèche).

pas d'effacer la première courbe du taux de conversion avant une nouvelle exploitation (si vous ne l'effacez pas, les deux courbes seront superposées).

Vous obtenez de façon analogue la courbe d'isoconversion et le tableau correspondant. Vous devez entrer sous Cinétique/isoconversion les temps souhaités pour le tableau.

N'extrapolez pas à plus de 50 °C environ hors de la plage de température mesurée de la réaction, les prévisions sont plus justes si vous restez près de la plage mesurée.

L'idéal est de contrôler une des prévisions avec une mesure isotherme à la température correspondante. Une concordance des temps de réaction prévus et effectifs à 10 % près est considérée comme bonne.

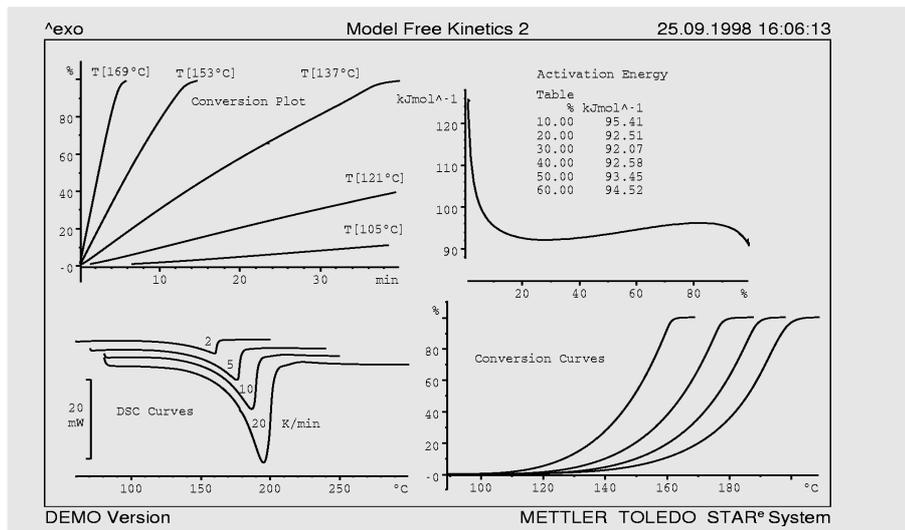


Figure 2: En bas, à gauche: les courbes DSC; en bas à droite: les courbes de taux de conversion résultant des mesures DSC; en haut à droite: la courbe de l'énergie d'activation obtenue à l'aide de la cinétique sans modèle et le tableau correspondant; en haut à gauche: les courbes de taux de conversion avec les conversions et les températures proposées par le programme.

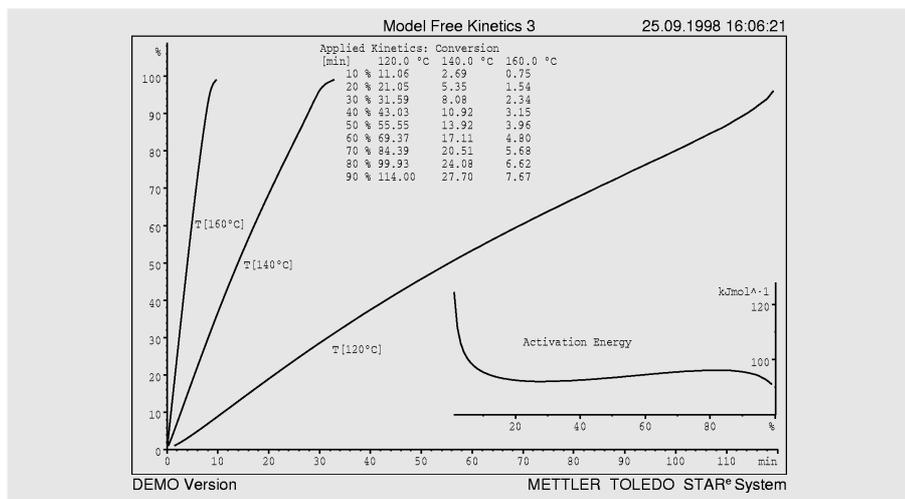


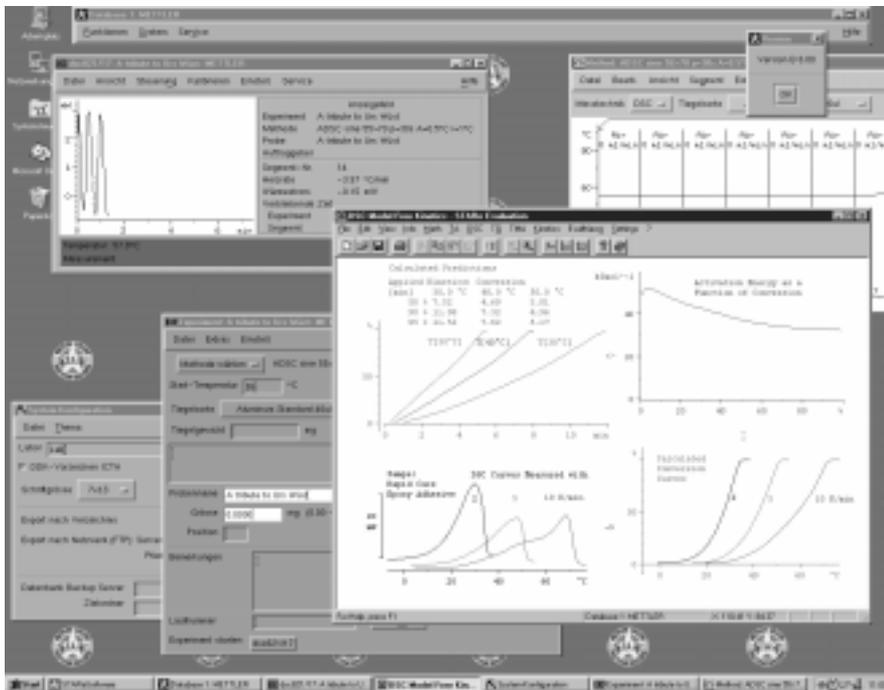
Figure 3: Représentation optimisée des taux de conversion isotherme à 120, 140 et 160 °C en fonction du temps (ici 120 minutes au maximum). Le tableau indique les temps de réaction en min. pour les multiples de 10% du taux. En bas, à droite: courbe de l'énergie d'activation.

LOGICIEL STAR^e V6.0

Nous passons avec cette version, du système d'exploitation UNIX (Solaris et Interactive) au système WindowsNT, qui est aujourd'hui utilisé mondialement. Il est important de savoir que notre application STAR^e V6.0 est identique à celle de la version Solaris V5.12. Les données sont entièrement compatibles de sorte qu'une copie de sauvegarde en V5.12 peut être chargée en V6.0.

Possibilités additionnelles offertes par le système d'exploitation WindowsNT:

- échange plus simple des données avec les applications Windows (Copy and Paste: copier et coller)
- possibilité d'utiliser le logiciel STAR^e simultanément aux dernières applications Windows
- maintenance du système plus facile grâce à une plus large diffusion
- possibilité d'utiliser un plus grand nombre d'imprimantes
- mode d'emploi intégré dans l'aide en ligne. L'aide en ligne comprend une aide générale (mots clés et thèmes) et une aide contextuelle (rapportée aux menus).



Couvercle de creuset avec trou de 50 µm

Ce couvercle de creuset, avec un trou de diamètre défini, de 50 µm, permet d'obtenir des conditions proches de l'équilibre (atmosphère définie à une pression pratiquement constante). L'atmosphère, appelée auto-générée, offre les avantages suivants:

- meilleure distinction de la séparation de l'eau de cristallisation en plusieurs étapes (par ex.: $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5/2 \text{H}_2\text{O}$)
- détermination exacte du point d'ébullition car l'évaporation avant le point d'ébullition est atténuée

Il existe à présent un jeu de 400 couvercles de creuset, adaptés aux creusets en aluminium 40, 100, 160 µl; Numéro de commande: ME 51140832.

Nouvelles substances de référence

Deux nouvelles substances de références pour l'étalonnage et l'ajustage des modules TGA et TMA: l'or est idéal car il ne s'oxyde pas à l'oxygène et peut être réemployé. En fait, l'or fait un trou dans le creuset Pt. Pour protéger celui-ci, disperser environ 10 mg de poudre d'oxyde d'aluminium dans le creuset et y poser avec précaution l'échantillon en or.

Nous conseillons d'employer l'argon, comme gaz de balayage, à des températures au-dessus de 1100 °C. Un échantillon en palladium peut également être utilisé plusieurs fois.

Le saphir est souvent employé pour la détermination du c_p . Il a été montré que l'on obtient de meilleurs résultats avec

des disques saphir qu'avec de la poudre d'oxyde d'aluminium.

| | Point de fusion | Chaleur de fusion | Numéro ME |
|------------------|-------------------|-------------------|-----------|
| Or | 1064.2 °C | 63.7 J/g | 51140816 |
| Palladium | 1554.0 °C | 162 J/g | 51140817 |
| | Nombre de disques | Masse par unité | Numéro ME |
| Saphir | 5 | 20 mg environ | 51140818 |

Polymorphie avec la DSC

Introduction et définitions

Une substance est appelée polymorphe si elle existe en différentes structures cristallines, c'est-à-dire, le même composé chimique se présente sous différentes formes cristallines ayant des propriétés physiques différentes.

L'important dans la polymorphie est que des propriétés physiques essentielles telles que la température de fusion, la couleur, la solubilité, l'indice de réfraction, la dureté ou la conductibilité des différentes formes prennent différentes valeurs. Les différentes formes cristallines donnent toutefois à la fusion la même phase liquide.

La polymorphie, également appelée allotropie pour les éléments, se trouve par ex. dans le soufre, le carbone (graphite, diamant), le phosphore et dans de nombreux minéraux et composés organiques. Les polymères, le polypropylène isotactique par ex., peuvent également être polymorphes. Les polymorphes sont d'une grande importance pratique pour les médicaments [1]. Etant donné que la solubilité et la vitesse de dissolution des différentes formes sont parfois très différentes, la résorption et la biodisponibilité dans le corps diffèrent également [2]. Leur efficacité thérapeutique dépend donc des formes cristallines en présence; une forme métastable par ex. peut être deux fois plus active qu'une forme stable.

La polymorphie n'a pas uniquement de l'importance dans l'efficacité pharmacologique, elle joue aussi un rôle essentiel dans la production, la préparation et la formulation.

Les différentes formes cristallines, stables chacune sur une plage de température donnée, sont symbolisées par des lettres grecques (α , β) ou par des chiffres romains (I, II, III). Il est possible qu'à l'avenir des formes cristallines métastables existent, appelées par exemple β' , et dont la transformation graduelle en forme stable dure des heures, voire des années. En accord avec la théorie d'Ostwald, les formes cristallines les moins stables apparaissent d'abord lors

du refroidissement d'un fondu puis se transforment par étapes en formes stables. On obtient souvent plus facilement des formes cristallines métastables en chauffant lentement des matériaux amorphes (obtenus par trempe du fondu) au-dessus de la température de transition vitreuse [3]. La tendance à la cristallisation au-dessus de la température de transition vitreuse est également appelée „dévitrification“. Les formes métastables cristallisent souvent aussi à partir de solutions de la substance dans certains solvants. On connaît deux types de polymorphie,

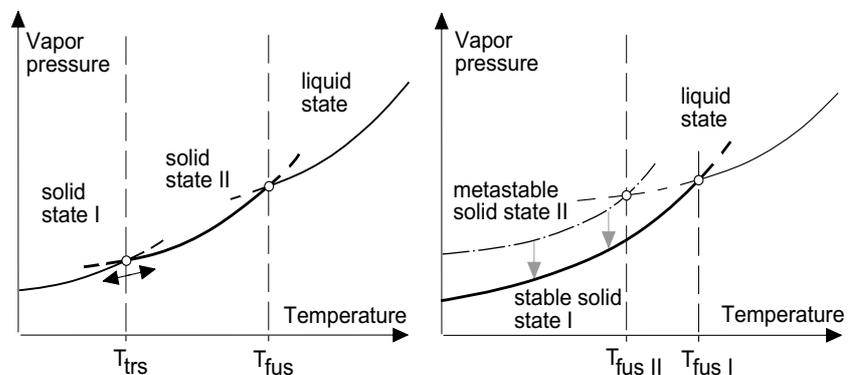


Figure 1: Représentation schématique d'un programme de phase énantiotrope (à gauche) et d'un monotropique (à droite). Il s'agit ici de la fonction pression-température des phases concernées.

l'énantiotrope et la mono-tropique. La transformation solide-solide exothermique (avec dégagement de chaleur) des formes métastables en formes stables est monotropique (fig. 1) car elle ne peut avoir lieu que dans un seul sens, la transformation inverse n'est pas possible: $\beta' \rightarrow \beta$.

La chaleur de fusion de la forme cristalline β' , qui fond à une température plus basse, est en général inférieure à celle de la forme β (plus stable), et fondant à une température plus élevée. La différence entre les chaleurs de fusion correspond à la chaleur de transformation monotropique.

Les transformations solide-solide réversibles sont énantiotropes (fig. 1). La transformation $\alpha \leftrightarrow \beta$, de la forme α „basse température“ à la forme β „haute température“ est endothermique: la chaleur de

fusion de la forme α est dans ce cas supérieure à celle de la forme β (1).

1) Cette règle n'est exacte que pour de petites différences de température de fusion, jusqu'à 20 °C. Pour de plus grandes différences, il faut tenir compte des fonctions exactes c_p -température.

De nombreux composés forment lors de la décristallisation à partir de solutions, des solvatés avec différentes propriétés physiques. Lorsque l'eau est le solvant, on parle d'hydrates. Si ces solvatés sont chauffés dans un récipient étanche aux gaz et résistant à la pression, ils fondent à des tempé-

ratures nettement inférieures à celles des composés sans solvants. Le solvant est intégré dans le cristal du solvaté et ne s'évapore souvent que lors de la fusion. Les différentes températures de fusion rappellent le comportement des polymorphes. On parle alors de «pseudopolymorphie» [2].

Certains composés organiques de longues molécules, avec des propriétés de dipôles, n'atteignent pas l'état liquide isotrope d'agrégats (non ordonné) par une seule transformation. Au-dessus de la fusion observée initialement, une phase liquide spéciale appelée mésophase, se produit, elle représente l'état de cristal liquide. Cette phase devient isotrope avec l'augmentation de la température.

Si l'on poursuit le chauffage, il se forme des molécules rondes qui atteignent d'abord un état plasto-cristallin, à partir duquel le fondu isotrope se forme. La relation entre l'état d'agrégat et les grandeurs thermodynamiques - température, pression et concentration - est représentée dans un diagramme dit de phase. Ces diagrammes montrent la zone de stabilité de toutes les phases en présence.

Justification de la polymorphie

Les différentes propriétés physiques des différentes formes d'un composé permettent de détecter chacune d'elle. Les méthodes les plus utilisées pour l'étude de la polymorphie sont:

- DSC (Differential Scanning Calorimetry):

de la biréfringence.

- Etudes de solubilité
- Méthodes des rayons X, par ex. diffractométrie Debye-Scherrer pour les substances pulvérulentes
- Spectroscopie à infrarouges

Nous présentons ci-dessous le comportement de quelques substances polymorphes typiques. Les courbes de mesure ont été établies avec le système METTLER TOLEDO STAR^e et la cellule de mesure DSC821^e.

Transformation monotropique solide-solide de la sulfapyridine

L'échantillon, tout d'abord profondément «trempe» dans le passeur d'échantillons

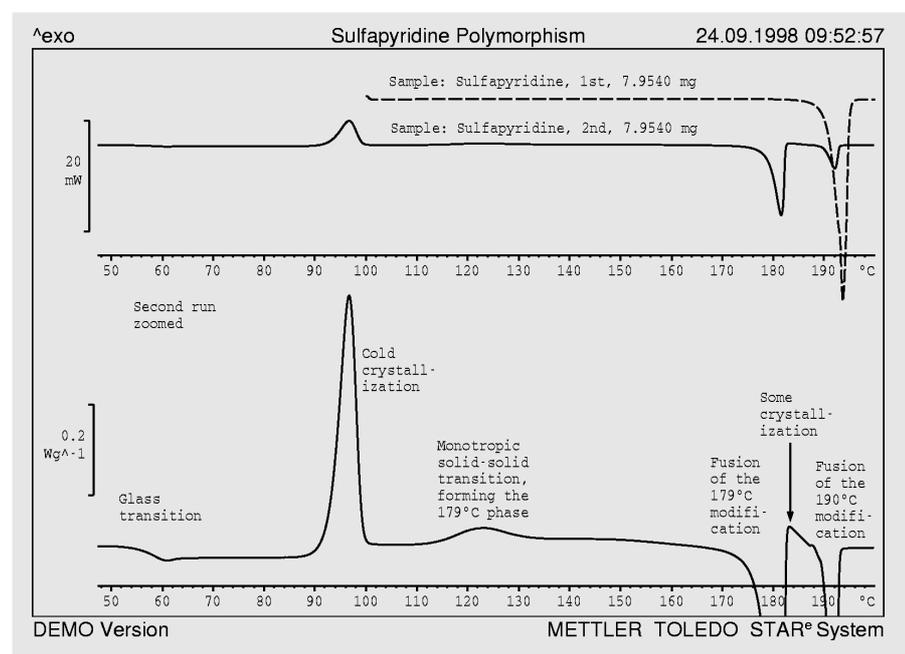


Figure 2: Courbe DSC de la première montée en température de la sulfapyridine à 5 K/min (en pointillés). La température de fusion de la forme stable est de 190 °C. Courbe complète de la deuxième montée en température en haut, agrandissement en bas. La transformation monotropique solide-solide a lieu à 125 °C environ

analyse calorimétrique différentielle). La DSC enregistre la puissance calorifique échangée par un échantillon avec son environnement sous l'effet d'un programme de température, par ex. chauffage proportionnel au temps.

- Analyse thermo-optique (TOA): l'échantillon est observé entre des filtres croisés de polarisation. Si un programme de température est simultanément appliqué, de façon analogue à la DSC, les différentes transitions de phase peuvent être immédiatement détectées par la variation

(le creuset chaud, avec l'échantillon liquide, a été posé sur un porte-échantillon à 25 °C). Il en résulte un corps solide amorphe. Il se produit, avec la montée en température, une transition vitreuse (courbe du bas, fig. 2) suivie d'une cristallisation „à froid“ exothermique; cette phase métastable devient ensuite, par transformation monotrope solide-solide exothermique, une forme cristalline plus stable, qui fond à 179 °C. La phase stable, qui fond à 190 °C, cristallise à partir de ce fondu.

Transformation énantiotrope solide-solide du perchlorate de potassium

Le perchlorate de potassium présente une transformation énantiotrope solide-solide à 300 °C environ, où la structure cristalline orthorhombique devient une structure cubique. Lors du refroidissement, la transformation inverse se produit à une température très inférieure à celle de la température d'équilibre. Cette singulière surfusion existe car les germes cristallins nécessaires ne se forment que lentement. La nouvelle trame cristalline croît à partir des germes cristallins qui naissent de préférence au niveau des défauts de la trame cristalline initiale. Un échantillon de nombreux monocristaux montre, en raison de la différente probabilité de défauts, différentes transformations inverses. Ceci explique la transformation inverse isotherme de la figure 3: presque tous les germes cristallins montrent chacun un pic exothermique de transformation. Une fine poudre de cristal donnerait un large pic exothermique de transformation en forme de cloche en raison de la répartition statistique.

Allotropie du soufre

Un exemple d'allotropie, bien connu mais difficile à comprendre, est celui du soufre. La forme stable à la température ambiante est le soufre rhombique α , constitué de molécules S_8 . Ce soufre se transforme à 95,6 °C en soufre monoclinique β , qui fond à 119,0 °C („point de fusion idéal“). Il se forme alors quelques S_4 et S_6 , qui entraînent un abaissement du point de fusion idéal au point de fusion naturel. On indique 110 °C pour le soufre α et 114,5 °C pour le soufre β .

Transformation de la forme cristalline métastable en forme stable, en passant par la phase liquide

Si l'on chauffe une première fois de la phénylbutazone, sa température de fusion est de 105 °C (forme cristalline stable). Au refroidissement, le fondu ainsi obtenu ne forme souvent pas de cristal mais un état vitreux. S'il est chauffé une deuxième fois, à 5 K/min, une phase métastable, avec une basse température de fusion, cristallise. Du fondu de la forme cristalline métastable croissent des cristaux des formes plus stables, d'une température de fusion de 102 à 105 °C.

Pour une meilleure séparation des pics de fusion proches, la cellule de mesure a été balayée par de l'hélium.

Transformation pseudopolymorphe illustrée par l'exemple du monohydrate de glucose

Le monohydrate de glucose dans un creuset hermétiquement fermé fond sur une plage de 80 à 120 °C. Le premier pic, à 83 °C, ressemble à un mélange eutectique de glucose et d'eau. Le glucose en surplus fond à 120 °C environ.

Tout autre est le comportement de l'échantillon dans un creuset ouvert: l'eau de cristallisation est séparée, sans que la forme extérieure des cristaux ne soit modifiée. L'eau s'évapore jusqu'à 130 °C (fortement endothermique) et une forme cristalline déshydratée se crée (exothermique). La forme déshydratée fond enfin vers 160 °C. La forme de la courbe dépend aussi fortement du diamètre du trou: avec un trou de 0,05 mm, il règne une atmosphère „autogénérée“ marquée (pression partielle de vapeur

d'eau élevée), un trou de 2 mm correspond pratiquement à un creuset ouvert (la vapeur est immédiatement éliminée par le gaz de balayage).

La différence entre les flux totaux de chaleur endothermiques dans le creuset hermétiquement fermé (176 J/g) et dans le creuset percé (400 J/g) est la chaleur d'évaporation de l'eau: 1 g d'échantillon donne 99 mg d'eau. En multipliant par la chaleur d'évaporation de l'eau, de 2300 J/g, on obtient 228 J. 176 plus 228 donnent 404!

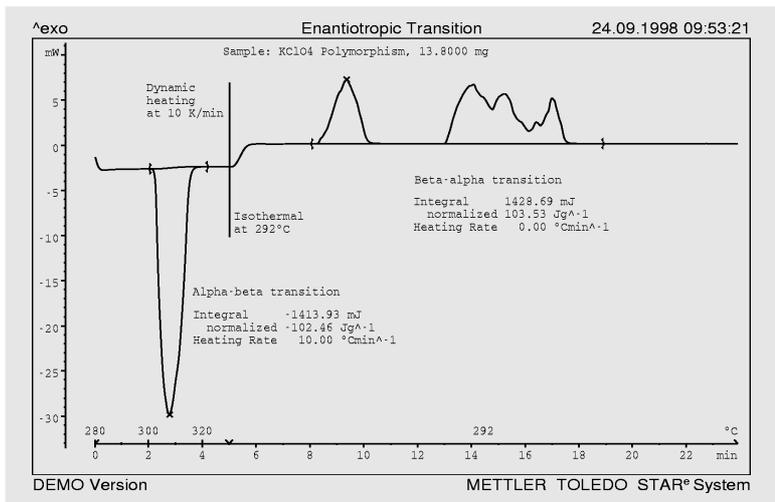


Figure 3: Transformation solide-solide du $KClO_4$ (13,8 mg de $KClO_4$ dans un creuset Al percé). A gauche: transformation $\alpha \rightarrow \beta$ (vitesse de chauffe: 10 K/min. Elle a été mesurée à température constante, 8 °C au-dessous de la température d'équilibre pour montrer l'influence de la formation de germes lors de la transformation inverse. Presque tous les petits cristaux (15 environ) ont montré une tendance différente de transformation.

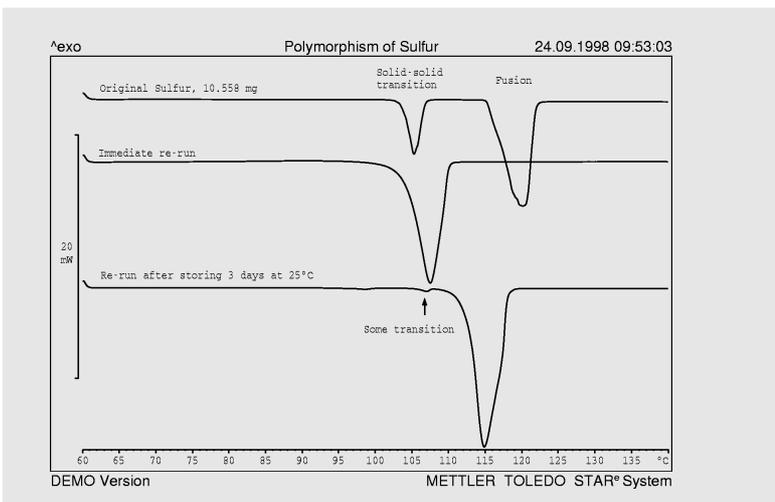


Figure 4: Courbes DSC d'un échantillon de 10,56 mg de soufre dans un creuset Al hermétiquement fermé, à 5 K/min. La transformation solide-solide, de 12 J/g, n'a été entièrement mesurée qu'à la première montée en température. Le pic de fusion a lieu au point de fusion idéal, 119 °C. Si l'échantillon refroidi à 5 K/min est aussitôt de nouveau étudié, la zone de fusion est nettement plus basse en raison des S_4 et S_6 créées. L'échantillon se „régénère“ en partie au cours des trois jours à température ambiante: la transformation solide-solide est de nouveau visible et le point de fusion augmente à 115 °C.

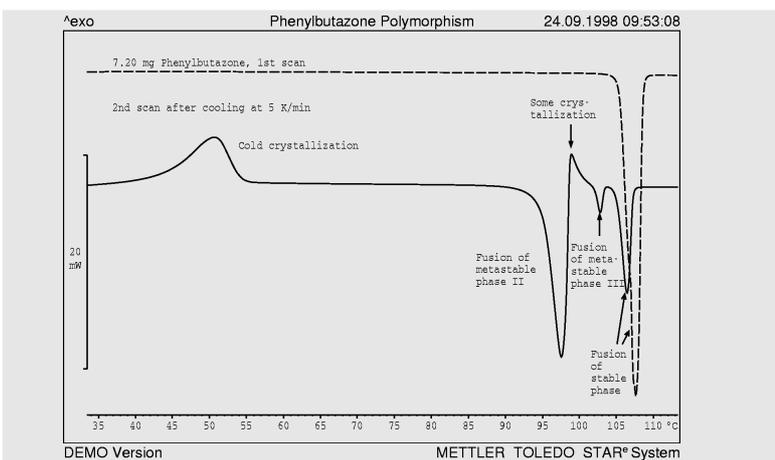


Figure 5: Courbes DSC de la phénylbutazone sous atmosphère d'hélium. Première montée en température: la forme I fond à 105 °C (pointillés). Deuxième montée en température: une forme cristalline méta-stable (principalement II) cristallise à 40 °C et fond à 95 °C. Des phases plus stables se forment pendant la fusion, elles fondent à 102 °C (III) ou à 105 °C (I). Une vitesse de chauffe de 5 K/min est trop rapide pour la formation complète de la forme stable.

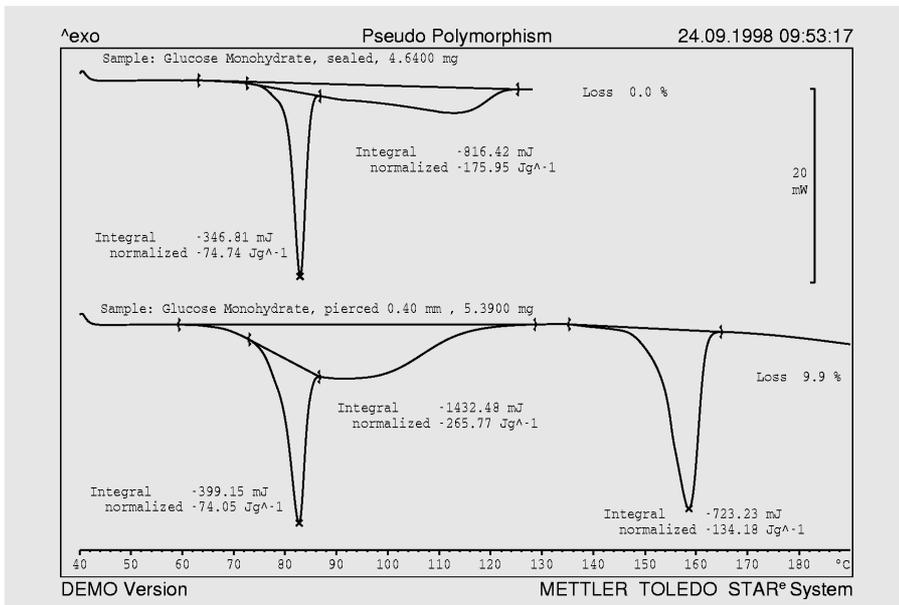


Figure 6: La courbe du haut montre le comportement à la fusion de 4,64 mg de monohydrate de glucose dans un creuset hermétiquement fermé, à 10 K/min. A gauche est indiquée l'intégrale du pic eutectique, très net; à droite la chaleur totale de fusion de 176 J/g. Dans le creuset ouvert (trou de 0,4 mm dans le couvercle), l'eau de cristallisation s'évapore sans qu'une phase liquide n'apparaisse (vitesse de chauffe: 10 K/min). L'anhydrate fond enfin à 155 °C. La perte de poids après la mesure est de 9,9 %, la prévision stoechiométrique est de 9,1 %. La différence s'explique par la légère caramélisation du glucose.

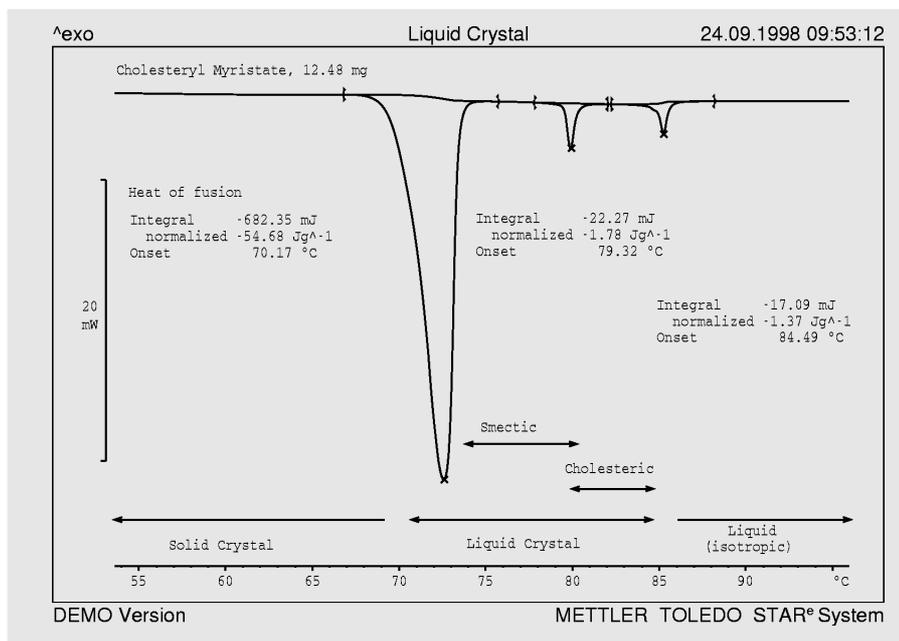


Figure 7: Courbe DSC de 12,48 mg de myristate de cholestérol, à 5 K/min. Après le pic de fusion (transformation de l'état solide à l'état de cristal liquide), suivent deux transformations des mésophases. Au-dessus de 86 °C, le fondu est isotrope.

Transformations des mésophases d'un cristal liquide

La courbe DSC montre la plage de température dans laquelle les mésophases se produisent. Dans le cas du myristate de cholestérol, il s'agit d'une phase smectique et d'une phase cholestérique. Les transformations de mésophases sont normalement très faibles, de 1,8 et 1,4 J/g comparées aux chaleurs de fusion, de 55 J/g.

Conclusion

Toutes les transformations polymorphes sont liées à un changement d'enthalpie. Ces transformations peuvent donc être très bien étudiées par la technique de mesure DSC. Au cours de telles mesures, la conviction que les „points de fusion“ sont définitifs est fortement «ébranlée».

Afin de pouvoir interpréter correctement les courbes DSC obtenues, des connaissances sur les formes possibles de la polymorphie sont nécessaires. Ce petit mémoire, avec ses exemples, peut vous aider à acquérir ces connaissances de base.

Bibliographie

- [1] J. L. Ford und P. Timmins, Pharmaceutical Thermal Analysis, Ellis Horwood, 1989
- [2] D. Giron, J. Pharmaceutical & Biomedical Analysis, Vol. 4, n6, 755-770, 1986
- [3] G. Widmann, Thermochemica Acta, 112 (1987), 137-140
- [4] A. Burger, Acta Pharmaceutica Technologica 28 (1) 1982

Mesures du gonflement de films minces de polymère à l'aide de la TMA

K. Knop and K. Matthée

Institut für Pharmazeutische Technologie (Institut de technologie pharmaceutique), Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf

Introduction

Les gélules et les comprimés sont souvent enrobés de dispersions aqueuses de polymères non solubles comme le polyméthacrylate par ex., afin que la substance active puisse être transmise de façon contrôlée. Le mécanisme de la transmission de la substance active peut être décrit comme une diffusion par la membrane gonflée ainsi que par les pores remplis d'eau [1]. Le comportement au gonflement peut être mesuré par l'augmentation de la teneur en eau des films de polymère ou déterminé par observation du processus de gonflement. Il faut dans les deux cas des films relativement épais pour obtenir des évolutions mesurables. Une méthode a été développée dans cette étude, avec laquelle le comportement au gonflement de films minces de polymère peut être étudié directement à l'aide de la TMA (analyse thermomécanique). La TMA permet de mesurer de très petites variations d'épaisseur sous des forces et des températures définies avec précision. De telles méthodes TMA ont déjà été décrites pour le comportement au gonflement du papyrus dans l'eau [2] et d'élastomères dans des solvants organiques [3].

Méthodes expérimentales

Mesures TMA

L'unité de mesure (fig. 1) comprend un creuset en verre (10,5 mm de diamètre intérieur) posé sur le porte-échantillons. Une lame Inconel sur laquelle est posé le film de polymère est placée dans le creuset, le capteur de mesure (3 mm de diamètre) applique directement sur le film une force de 0,02 N. Le four du module TMA maintient la température à 37 °C.

Lorsque l'équilibre thermique entre le four et l'échantillon est atteint, l'agent de gonflement (0,25 ml d'eau ou de solution tampon à 37 °C) est rapidement injecté à l'aide d'une seringue. La dilatation du film est

alors enregistrée pendant 60 min, à partir de cet instant. La majorité des mesures a été effectuée avec la cellule Mettler TMA40. Des courbes de mesure types sont présentées sur la figure 2.

Réalisation des films

5 µl de dispersion de polymère (Eudragit RL30D) ont été étalés sur un disque Inconel (10 mm de diamètre, 300 µm d'épaisseur) avec différentes quantités de plastifiant (triacétine) puis séchés pendant 2 heures à 70 °C. L'épaisseur de film résultante est de 55 ± 10 µm.

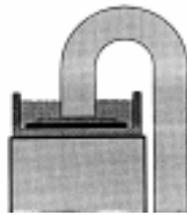


Figure 1: Préparation de l'échantillon dans la TMA pour des mesures de gonflement

Produits

L'Eudragit(r) RL30D est une dispersion aqueuse contenant 30 % de copolymère d'éthylacrylate, méthylmétacrylate et chlorure de triméthyl-ammonium-éthyl- métacrylate, dans une proportion de 1 : 2 : 0,2 (Röhm, Darmstadt, Allemagne). La triacétine vient de Riedel-de Haën (Seelze, Allemagne). Les autres produits chimiques utilisés pour la réalisation des solutions tampons et le NaCl pour le dosage de l'ionicité sont d'une pureté d'analyse.

Résultats et discussion

Influence de la force d'appui du capteur de mesure

Des films d'Eudragit RL contenant 10 % de plastifiant (triacétine) ont été employés pour l'étude de l'influence de la force d'appui, de 0,01 à 0,1 N, sur le comportement au gonflement dans un tampon de phosphate (pH 6,8). Comme prévu, la dilatation diminue lorsque la force augmente. La force d'appui a donc été fixée à 0,02 N pour les autres mesures.

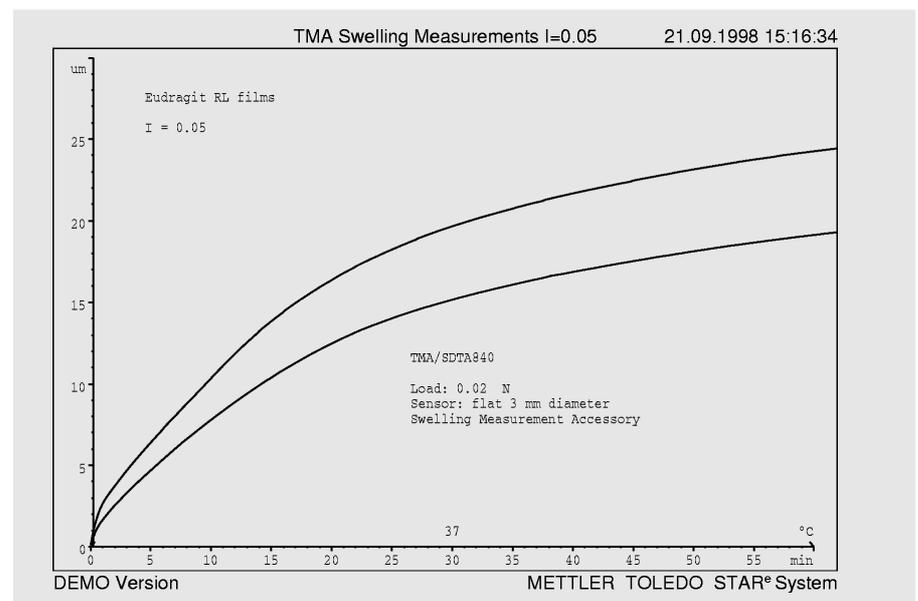


Figure 2: Courbes types de gonflement, mesurées avec une unité TMA/SDTA840 (R. Riesen, Mettler-Toledo). Voir également fig. 4.

Influence de l'épaisseur du film

Des films de 40 à 100 μm d'épaisseur ont été réalisés à partir d'Eudragit RL contenant 10 % de triacétine en utilisant différentes quantités de polymère en dispersion. Le comportement au gonflement dans le tampon de phosphate (pH 6,8) a montré une relation linéaire entre l'épaisseur du film et le gonflement.

Influence de la quantité de plastifiant

Des films d'Eudragit RL ont été réalisés avec différentes quantités de triacétine, de 0 à 20 %. Le gonflement augmente avec la quantité de plastifiant jusqu'à 10 % (fig. 3). Le film contenant 20 % de triacétine était collant et a montré un autre comportement, presque linéaire dans la période observée.

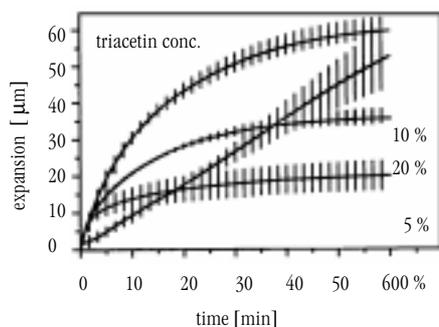


Figure 3: Comportement au gonflement de films d'Eudragit RL contenant différentes quantités de plastifiant (triacétine), tampon de phosphate: pH 6,8. La courbe des valeurs moyennes est représentée avec les intervalles d'erreur (calculés à partir de trois mesures).

Gonflement dans des solutions de différentes forces ioniques

Le comportement au gonflement des films d'Eudragit RL sans plastifiant dépend de la force ionique de la solution de chlorure de sodium (fig. 4). Le gonflement le plus marqué est celui dans l'eau pure, non terminé après 60 min. L'importance du gonflement diminue lorsque la force ionique augmente. Pour les solutions avec une ionicité de 1,0 mol/l, un gonflement complet est atteint après 10 min. Le gonflement est très rapide dans les premières minutes puis ralentit vite jusqu'à une vitesse nulle.

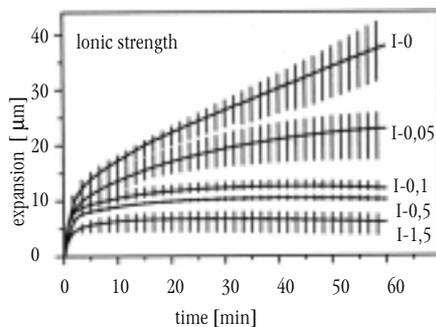


Figure 4: Comportement au gonflement de films d'Eudragit RL, sans triacétine, dans des solutions de chlorure de sodium de différentes ionicités. La courbe des valeurs moyennes est représentée avec les intervalles d'erreur (calculés à partir de 3 mesures).

Gonflement dans différentes solutions tampons

La figure 5 montre le comportement au gonflement de films d'Eudragit RL contenant 10 % de triacétine dans différentes solutions tampons de ionicité 0,1 mol/l. Le gonflement dans le tampon de formiate est nettement plus important que celui dans les tampons de phosphate ou de citrate. Cette différence a déjà été étudiée pour des films plus épais d'Eudragit RS, où la quantité d'eau absorbée a été mesurée [1].

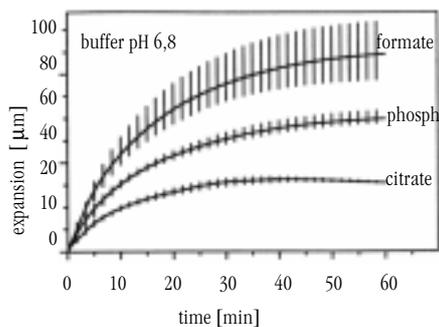


Figure 5: Comportement au gonflement de films d'Eudragit RL contenant 10 % de plastifiant (triacétine) dans trois solutions tampons, ionicité de 0,1 mol/l et pH 6,8. La courbe des valeurs moyennes est représentée avec les intervalles d'erreur (calculés à partir de trois mesures).

Conclusion

La méthode TMA décrite permet de mesurer et de caractériser les différents comportements au gonflement de films de polymère dans différentes solutions. La réalisation de films de différentes compositions est simple et ne nécessite qu'une faible quantité de polymère en dispersion ou en solution. Comparée aux autres méthodes, cette méthode TMA a le principal avantage de pouvoir mesurer des films très minces, qui présentent des épaisseurs comparables à celles des enrobages des gélules et des comprimés avec diffusion contrôlée.

Bibliographie

- [1] Knop K. - Influence of buffer solution composition on drug release from pellets coated with neutral and quaternary acrylic polymers and on swelling of free polymer films. Eur. J. Pharm. Sci. 4, 293-300 (1996)
- [2] Wiedemann H.G. and Bayer G. - Papyrus, the paper of ancient Egypt Anal. Chem. 55, 1220A-1230A (1983)
- [3] Staub F. und Riesen R. - Quellungsmessungen an Elastomeren. Mettler Applikation Nr. 3110

La vitrification lors du durcissement isotherme de résines époxy avec l'ADSC

S.Montserrat. Departament de Màquines i Motors Tèrmics
Universitat Politècnica de Catalunya, Carrer de Colom 11, E-08222-Terrassa, SPAIN

Introduction

Pendant le durcissement isotherme d'une résine époxy, le système passe de l'état visqueux à l'état solide, fortement réticulé. La vitesse de durcissement de l'état liquide est commandée par la cinétique chimique. La température de transition vitreuse augmente avec la réticulation. Si la température de transition vitreuse atteint la température de durcissement (T_c), l'échantillon devient vitreux, il se „vitrifie“. La mobilité des centres réactifs diminue et la réaction est de plus en plus contrôlée par la diffusion, le taux de conversion reste donc constant [1]. Le temps de durcissement jusqu'à la vitrification (temps de vitrification) a été jusqu'à présent déterminé en détail avec la DSC conventionnelle où plusieurs échantillons sont durcis, plus ou moins longtemps, à la température souhaitée. Celle-ci doit être inférieure à la température de transition vitreuse maximale pouvant être atteinte de la formulation étudiée (10 à 50 °C inférieure). Les températures de transition vitreuse des échantillons durcis sont ensuite mesurées à l'aide de la DSC. Le degré de durcissement obtenu peut être aussi déterminé à l'aide de la grandeur du pic de postdurcissement. Dans une représentation graphique des températures de transition vitreuse de tous les échantillons en fonction du temps de durcissement, le point d'intersection de la courbe passant par les points expérimentaux et de la température de durcissement employée, indique le temps de vitrification.

L'objectif de cette étude est de montrer que l'ADSC permet de déterminer directement le temps de vitrification, l'avantage étant que la technique ADSC est plus précise et plus rapide que la méthode conventionnelle.

Conditions expérimentales

Une résine époxy, constituée d'une résine (bisphénol A-diglycidylether, araldite F de Ciba SC) et d'un durcisseur (polyoxipropylentriamine, Jeffamine T-430 de Haustman Co.) a été étudiée. Les mesures ADSC ont été effectuées avec un système METTLER TOLEDO DSC821^e avec IntraCooler, le module DSC ayant été ajusté au préalable avec de l'indium et du zinc.

La température de transition vitreuse pouvant être atteinte a été déterminée avec la DSC conventionnelle (10 K/min): $85,8 \pm 0,7$ °C (milieu), et avec l'ADSC (vitesse moy.: 1 K/min): $85,8 \pm 0,5$ °C (milieu de la valeur de la courbe complexe c_p). Les mesures ont été effectuées à une température moyenne constante, avec une amplitude de 0,5 °C et une période de 1 min (mesure pseudo-isotherme), les tempéra-

tures moyennes de durcissement, T_c , étant: 50, 60, 70, 80 et 85 °C.

Pour éliminer l'asymétrie de la cellule de mesure et pour étalonner le flux de chaleur, trois mesures ont été effectuées: une à blanc, une d'étalonnage et une avec l'échantillon. Les échantillons, de 10 mg environ, tout juste mélangés, ont été mesurés dans un creuset Al standard (40 μ l)."

Résultats

Le durcissement pseudo-isotherme avec l'ADSC permet de calculer un flux total de chaleur (valeur moyenne du flux de chaleur modulé) qui représente la chaleur de réaction et qui peut être utilisé pour le calcul de la cinétique de réaction.

Outre le flux total de chaleur, l'exploitation ADSC donne trois courbes C_p (voir UserCom n°6):

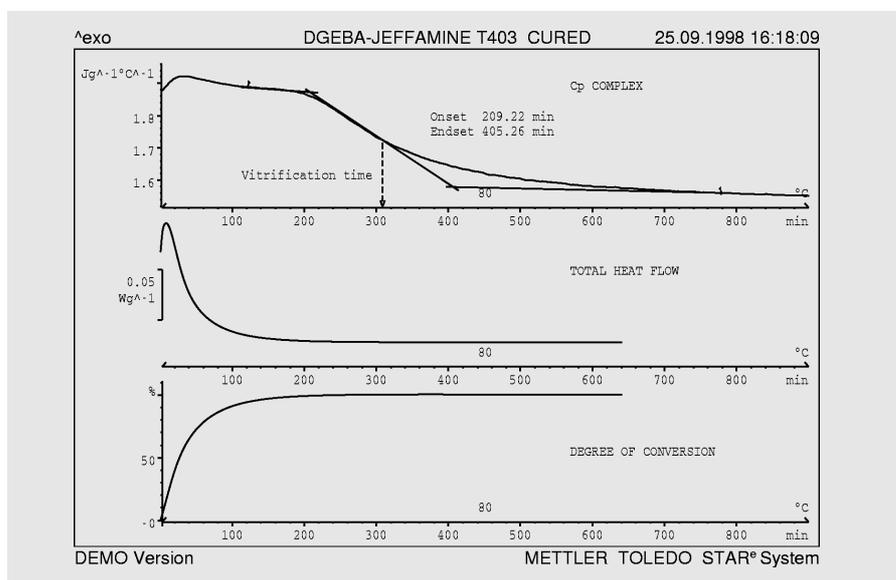


Figure 1: Courbes ADSC (flux total de chaleur et valeur de la capacité calorifique complexe) du durcissement isotherme du système époxy-triamine. Mesures effectuées avec une amplitude de 0,5 °C et une période de 1 min. La courbe $|C_p^*|$ montre les points initial et final de la vitrification ainsi que les temps de vitrification, milieu du changement de c_p . Courbe du bas: degré de durcissement.

1. capacité calorifique complexe:

$$|C_p^*| = A_{HF} / A_\beta$$

2. partie réelle: $C_p' = |C_p^*| \cos \varphi$

3. partie imaginaire: $C_p'' = |C_p^*| \sin \varphi$

où A_{HF} est l'amplitude du flux de chaleur modulé, A_β l'amplitude de la vitesse de chauffe modulée et φ le déphasage entre la vitesse de chauffe et le flux de chaleur.

La fig. 1 montre le flux total de chaleur et la courbe $|C_p^*|$ pour $T_c = 80^\circ\text{C}$. Etant donné que T_c est inférieure à la tempéra-

ture max. de transition vitreuse pouvant être atteinte de cette résine époxy, une vitrification a lieu.

C_p augmente au début puis diminue après 30 minutes environ. Elle diminue ensuite très rapidement après 200 minutes environ de temps de durcissement. Comme Johari l'a montré [3], cette chute de c_p provient de la vitrification. Comme le montre la fig. 1, la vitesse de durcissement lors de la vitrification devient très petite et le c_p reste pratiquement constante (contrôlée par la diffusion). Le temps de vitrification t_v est pris au mi-

lieu du changement de $|C_p^*|$. Les valeurs de t_v mesurées à différentes températures sont ensuite représentées en fonction du durcissement (fig. 2). On obtient ainsi les valeurs initiale et finale de la zone de vitrification.

L'erreur de cette valeur t_v n'est que de 2...3 %, l'erreur par la méthode classique peut aller jusqu'à 20 %. Comme le montre la figure 2, les résultats ADSC concordent avec ceux de la méthode classique.

La courbe de la partie réelle de $|C_p^*|$ a pratiquement la même forme que la courbe $|C_p^*|$, car le déphasage est très petit ($\cos \varphi \approx 1$ pour φ petit) [4].

Les courbes de la partie imaginaire (C_p'') et de la phase montrent un large pic dans la zone de la vitrification. Comme le montre la figure 3, t_v pris au niveau du pic est légèrement inférieur à la valeur du milieu du changement de c_p .

Les courbes ADSC pour $T_c > T_g$ ne montrent pas d'importante diminution sur la courbe $|C_p^*|$ car aucune vitrification n'a lieu, et la réaction est toujours commandée cinétiquement.

Conclusion

Le durcissement pseudo-isotherme d'un système époxy-triamine par ADSC fournit simultanément deux importantes informations:

- la chaleur de réaction
- le temps et la zone de vitrification

La diminution de $|C_p^*|$ et le pic marqué de la courbe de la phase permettent de déterminer facilement la vitrification, d'où le temps et la zone de vitrification.

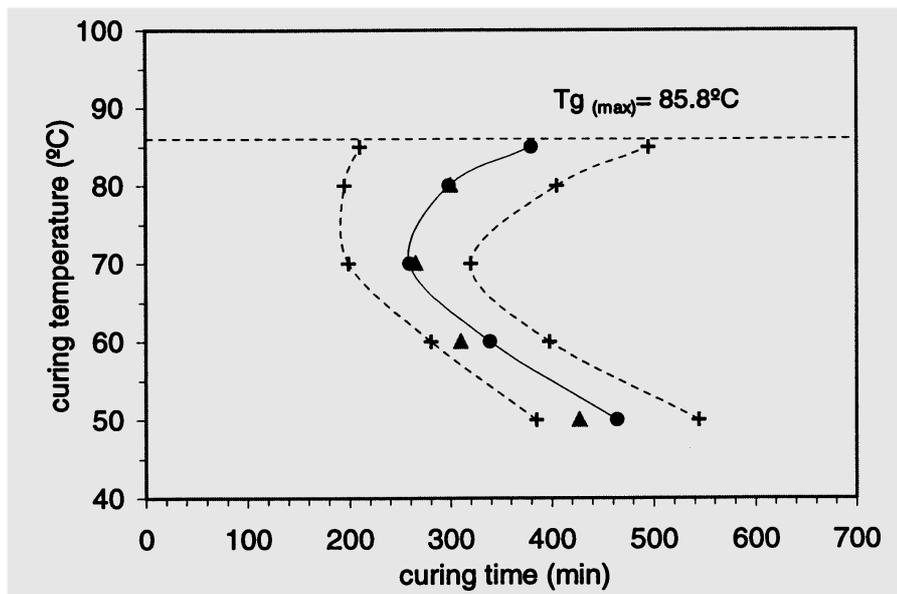


Figure 2: La courbe température de durcissement- temps de durcissement montre la ligne de vitrification (—), obtenue à partir des milieux (•) du changement de $|C_p^*|$ à l'aide de l'ADSC. Les valeurs déterminées avec la DSC classique (▲) sont également reportées. Les lignes en pointillés montrent la zone de vitrification à partir des valeurs initiale et finale.

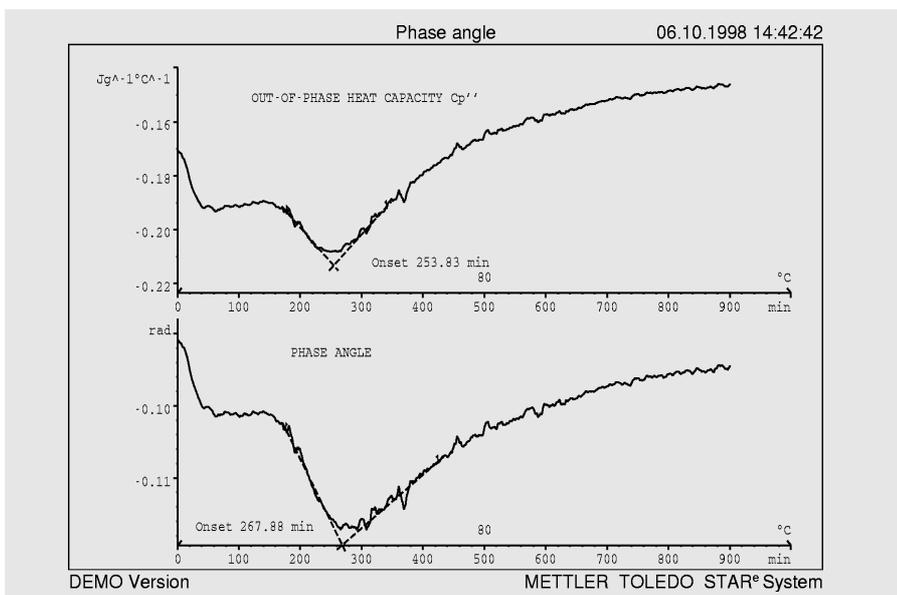


Figure 3: Décalage de phase φ en radians et partie imaginaire de la capacité calorifique c_p'' pendant le durcissement isotherme de la résine époxy à 80°C . Les larges pics des deux courbes résultent de la vitrification.

Bibliographie

- [1] S. Montserrat, J. Appl. Polym. Sci., 44 (1992) 545-554
- [2] C. T. Imrie, Z. Jiang, J. M. Hutchinson, Phase correction in ADSC measurements in glass transition, USER COM no.6, December 97, p.20-21
- [3] M. Cassettari, G. Salvetti, E. Tombari, S. Veronesi, G. P. Johari, J. Polym. Sci., Polym. Phys., 31 (1993) 199-205
- [4] J. M. Hutchinson, S. Montserrat, Thermochim. Acta 304-305 (1997) 257-265

Mesures TGA à pression réduite

Les mesures TGA sont normalement effectuées à la pression normale. Il peut arriver que le palier TGA représente le résultat d'effets superposés. Un solvant et un plastifiant peuvent par ex. s'évaporer simultanément à une décomposition du polymère. Dans certains cas, cette superposition peut être séparée, du moins partiellement, par une réduction manuelle ou automatique (MaxRes) de la vitesse de chauffe. Sinon, il existe une autre possibilité décrite en détail ci-après: la mesure à pression réduite. Alors que l'influence de la pression de l'air sur la décomposition thermique est généralement faible, il en est tout autre sur l'évaporation. Une réduction de la pression décale l'évaporation vers les températures plus faibles. La séparation de deux effets superposés (un étant une évaporation, l'autre une décomposition) serait donc possible par une réduction de la pression. Mais comment peut-on réduire la pression dans la thermobalance tout en effectuant une mesure ?

La TGA850 et la TGA/SDTA851^e sont conçues pour de telles applications. La pompe à vide (Balzers DUO 004B) est raccordée à l'aide d'un robinet à trois voies au robinet de sortie de gaz de la TGA. Le robinet de sortie de gaz permet de régler la puissance d'aspiration de la pompe à la pression finale souhaitée (mesurée au niveau du tuyau de vide avec un manomètre Balzers TPG 035). Le débit du gaz de balayage de la balance, l'argon, est de 20 ml/min, mesuré à pression normale. La cellule est remplie d'argon à la fin de la mesure par l'intermédiaire du robinet à trois voies. Selon la volatilité et la quantité de solvant, l'emploi d'un piège cryogénique dans le tuyau d'aspiration est nécessaire pour protéger la pompe à vide.

L'échantillon étudié est un caoutchouc contenant de l'huile minérale comme plastifiant. La courbe TG enregistrée à pression normale montre une superposi-

tion possible de deux effets, l'évaporation du plastifiant et la décomposition du polymère. Une séparation nette et donc la détermination exacte de la teneur en plastifiant est difficile. On pourrait utiliser la courbe DTG pour fixer les limites d'exploitation, comme minimum entre deux pics, mais ceci ne garantit pas une séparation correcte des effets.

Par contre, la courbe enregistrée à une pression de 15 mbar montre une séparation nette des paliers. La position du palier de décomposition reste inchangée mais l'éva-

basse pression à la température ambiante. Il est conseillé de faire un préessai de contrôle.

- Le vide doit être fait avec précaution. Sinon, les turbulences générées dans le four pourraient aspirer les échantillons hors du creuset, surtout s'ils sont en poudre. Ceci s'applique également lors de l'apport d'argon après la mesure.
- Les mesures quantitatives nécessitent le calcul de la courbe à blanc.
- La pesée doit avoir lieu à la pression normale.

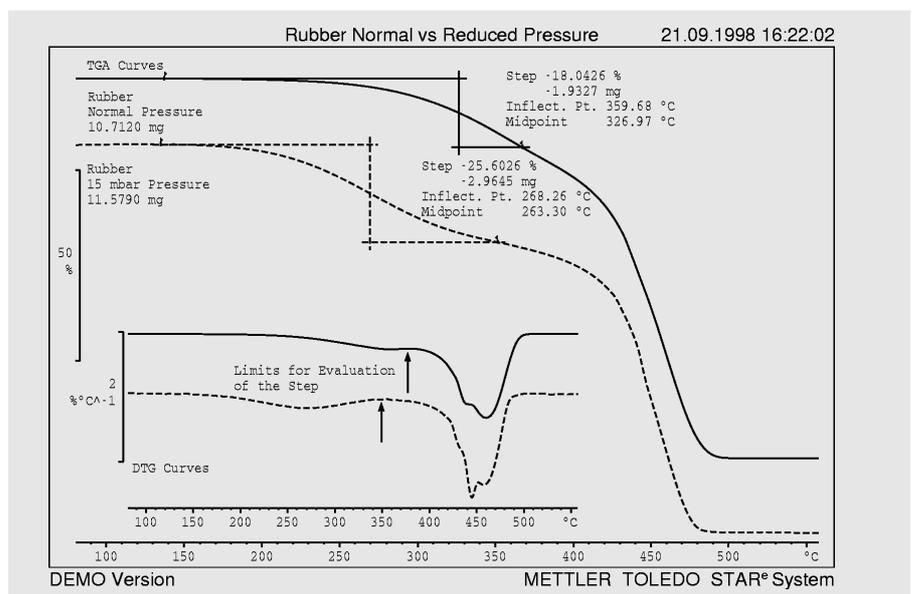


Figure 1: Courbes TGA et DTG d'un caoutchouc, vitesse de chauffe: 10 K/min et différentes pressions. La limite droite d'exploitation a été définie à partir du maximum local (flèche) de la première dérivée.

poration du plastifiant a lieu à des températures plus basses.

Il est important de connaître la pression effective pendant la mesure et de la maintenir constante. Sinon, il peut être difficile de faire concorder des mesures effectuées à différentes pressions. A une pression de 10 mbar au moins, aucun ajustage particulier de la température n'est nécessaire.

Limitations:

- Les substances très volatiles s'évaporent à

- Une mesure à pression normale doit être effectuée pour l'analyse complète du caoutchouc.

La méthode décrite ici peut permettre de séparer des effets superposés. L'exemple décrit ici montre que la séparation de l'évaporation du plastifiant et de la décomposition du polymère est possible. D'autres applications sont l'étude du comportement à l'absorption et à la désorption ou l'observation de dégagements de gaz.

La DSC dans l'analyse des défaillances de matériaux synthétiques

Extrait d'un exposé au séminaire LabTalk 1997 à Wetzlar

Dr. R. Düren, Laboratorium für Kunststoffprüfung (laboratoire de contrôle des matériaux synthétiques), Marktheidenfeld, Allemagne

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est, avec la thermogravimétrie, (TG) la principale méthode d'analyse thermique utilisée dans l'étude des défaillances de pièces en matériaux synthétiques ou des problèmes de transformation. Elles permettent de détecter ou d'exclure des causes possibles de défaillance. Elle complète de plus, lors de l'interprétation, d'autres méthodes telles que la spectroscopie à infrarouges, les contrôles de viscosité et les mesures mécaniques. Les défaillances pourraient souvent être évitées si des mesures DSC étaient régulièrement effectuées dans le contrôle de réception des marchandises. Les mesures DSC ont été dans certains cas, de par les résultats, intégrées dans le contrôle de réception. La DSC est utilisée dans l'analyse des défaillances surtout pour répondre aux questions suivantes:

- Le composant synthétique est-il constitué du polymère requis?
- Le granulât fourni correspond-il au type de granulât commandé?
- Le matériau, est-il pollué par d'autres matières synthétiques?
- Y a-t-il des contraintes internes dans la pièce usinée?
- Le matériau, a-t-il été endommagé thermiquement lors de la transformation ou de la mise en oeuvre?
- Le matériau, est-il suffisamment stabilisé?
- Le matériau, est-il totalement durci?

Les quelques exemples ci-dessous illustrent le rôle important de la DSC. Toutes les mesures ont été pilotées par le processeur TA TC10A et effectuées avec la cellule de mesure DSC20, avec de l'azote ou de l'air comme gaz de balayage (indiqué sur les courbes), un capteur standard, la vitesse de chauffe étant en général de 10 K/min. Le poids des échantillons dans des creusets en aluminium avec couvercle percé, était de 5 à 25 mg, en fonction du problème, un bon contact avec le fond du creuset ayant toujours été observé [1].

Les courbes de mesure ont été évaluées dans un PC à l'aide du logiciel STAR^e.

Défaillance de pièces en polypropylène résistant aux chocs:

Problème

Une importante déformation et une dégradation partielle s'est produite dans une zone utilisée d'un support en polypropylène à haute résistance aux chocs. Des essais de traction d'éprouvettes prélevées dans des zones encore pratiquement intactes ont montré une contrainte à la tension nettement inférieure à celle des témoins.

Résultats des mesures DSC:

Alors que le matériau requis (poly-propylène à haute résistance aux chocs) à été

donné que le polypropylène et le polyéthylène sont en général incompatibles [2], mais qu'une petite teneur en PE améliore la résistance au choc du PP, la défaillance des pièces provient de la haute teneur en PE.

Conséquence:

La DSC a été intégrée dans le contrôle de réception, le fabricant a été informé et aucune autre livraison défectueuse n'a été effectuée.

Tube en PE avec rigidité réduite

Problème:

Lors de la fabrication de tubes flexibles en PE, des problèmes ont eu lieu en raison de la trop faible rigidité du matériau. Des mesures du module d'Young sur des éprouvet-

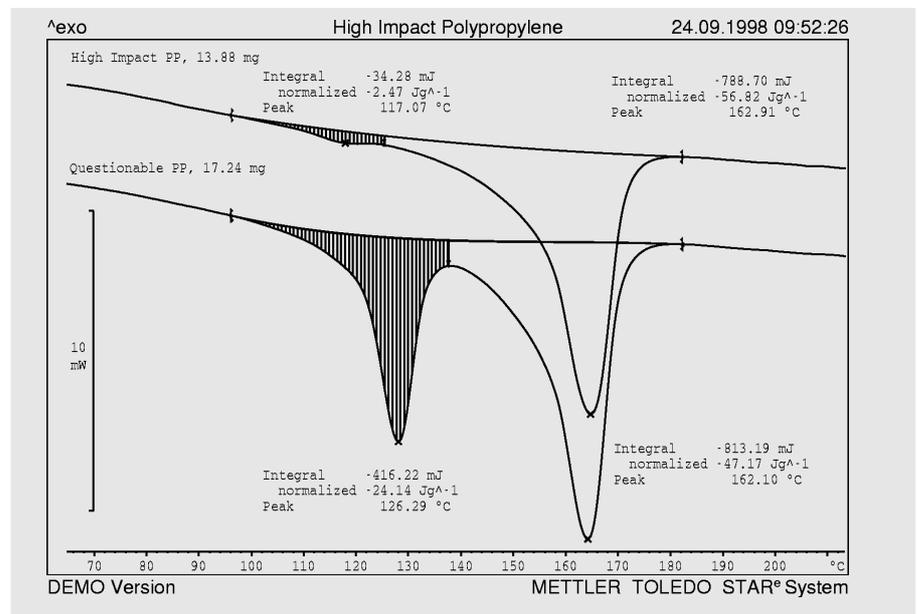


Figure 1: Courbes DSC de fusion du PP avec différentes teneurs en PE.

utilisé pour la fabrication du support non défaillant, ceci est vérifié par le petit pic PE à 115 °C (fig. 1), le support défaillant a été réalisé à partir d'un mélange PE-PP, avec une proportion élevée de PE. Etant

tes normées, réalisées à partir du granulât, ont montré que le module E du matériau n'était que de 260 N/mm², et non de 800 N/mm² comme annoncé par le fabricant.

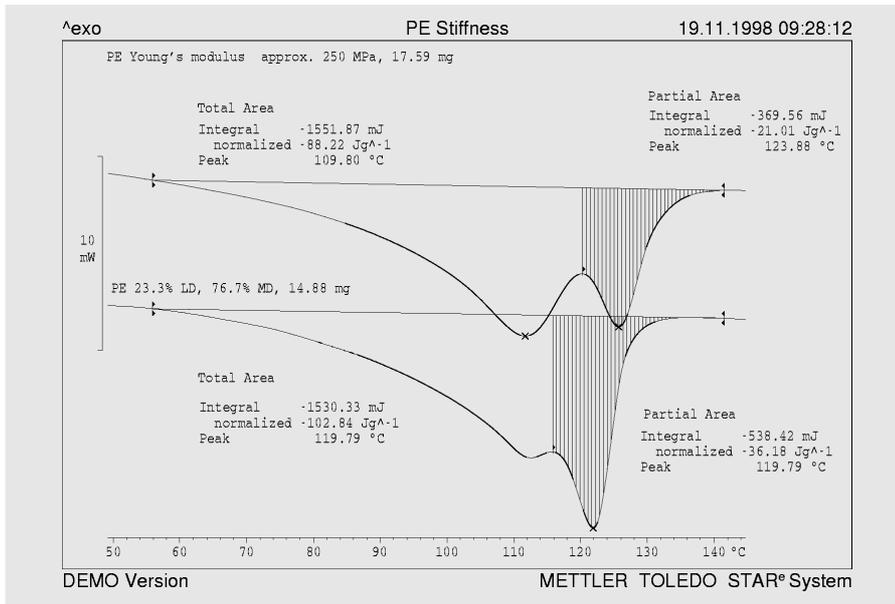


Figure 2: Courbes DSC de fusion du PE pour différents rapports LD (ou LLD) et MD

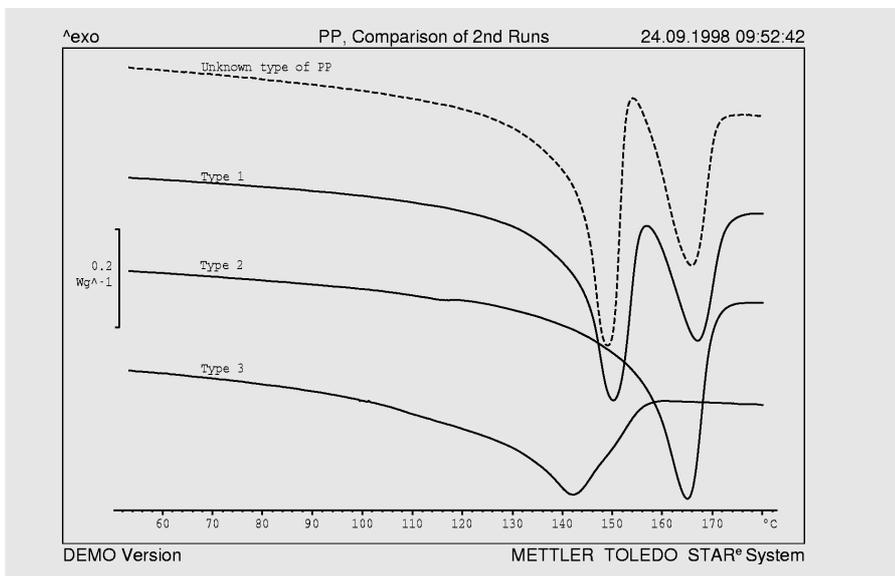


Figure 3: Courbes DSC de différents types de PP (deuxième montée en température)

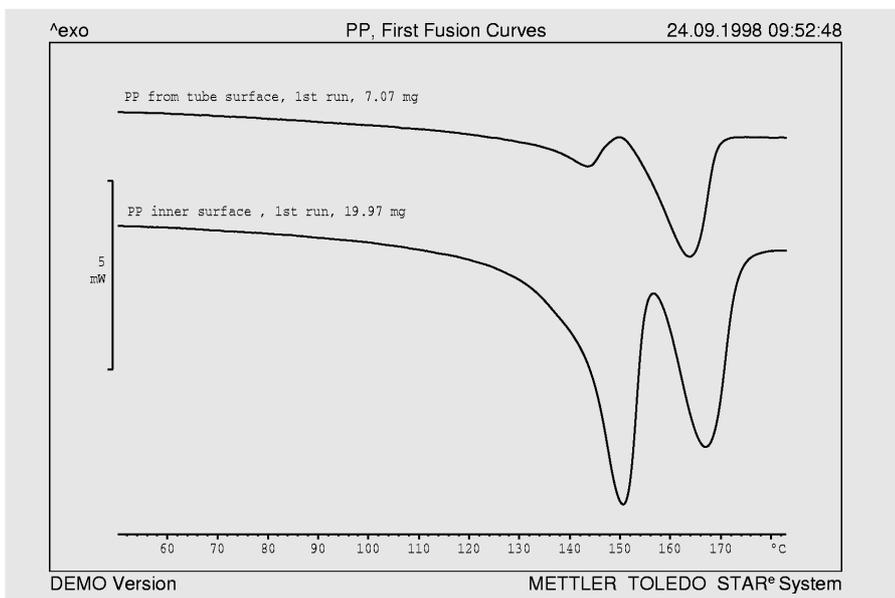


Figure 4: Les premières courbes DSC de fusion montrent surtout l'histoire thermique du matériau.

Résultats des mesures DSC:

Le matériau est un mélange de PE-LD (ou PE-LLD) (point de fusion de 110 °C) et de PE-MD (point de fusion de 124 °C) (fig. 2). Pour une meilleure quantification, des mélanges ont été réalisés à partir de 2 types de PE disponibles en laboratoire, de points de fusion comparables. Des joncs ont été réalisés à 190 °C à partir du granulât mélangé à l'aide d'un appareil de contrôle MFI. Ces joncs ont ensuite été fragmentés, bien mélangés puis de nouveau transformés en jonc dans les mêmes conditions. Des échantillons ont été prélevés en 3 endroits de ces joncs et des mesures DSC effectuées, d'abord jusqu'à 185 °C. Après un refroidissement „naturel“ dans la cellule, des mesures ont été effectuées jusqu'à 250 °C. Seule la deuxième mesure a été considérée pour une analyse quantitative, l'intégrale totale et celle des composants fondant à plus haute température ont été déterminées pour le calcul d'une corrélation. La corrélation est linéaire dans la plage 0 - 80 % PE-MD. Il s'ensuit une teneur en MD de $52,5 \pm 2,3$ % pour la charge de PE trop „molle“. Malheureusement - comme très souvent - aucun témoin d'une «bonne charge» n'était disponible.

Détermination d'un type de PP

Problème:

L'identification d'un tuyau cassé en polypropylène était impossible. Etant donné que le fabricant transforme 3 types de polypropylène, il fallait déterminer de quel PP il s'agissait.

Résultat des mesures DSC:

En comparant l'échantillon de tuyau (fig. 3) avec les 3 types de granulât, il a pu être clairement défini qu'il s'agissait du type 1. Il était important dans ces mesures d'utiliser la 2ème courbe de chauffage car, surtout dans le type 1, l'importance des pics dépend de la vitesse de refroidissement. Ceci est montré par la comparaison des courbes des côtés extérieur (refroidi rapidement) et intérieur (refroidi lentement) du tuyau (fig. 4).

Les spectres infrarouges enregistrés pour comparaison ne montrent pas de différence entre les trois types.

Différenciation des types de POM

Problème:

On ne sait pas avec certitude si une pièce usinée a été fabriquée à partir d'un homopolymère ou d'un copoly-mère POM. Etant donné que les deux types possibles de POM sont disponibles, une analyse thermique comparative est possible. En comparant les résultats DSC de la pièce

différentielle d'une méthode qui peut être employée, à peu de frais, pour la résolution de nombreux problèmes. Les problèmes suivants, entre autres, ont pu être résolus:

- Différenciation entre le PA6 et le PA 66
- Constatations d'impuretés (PE dans PP)
- Vérification et quantification de mélanges PE

Bibliographie

- [1] J. Vogel „DDK - Einführung in die Messtechnik, Fehlervermeidung“, Thermische Analyse an Kunststoffen - Methoden und Anwendungen, LabTalk-Seminar der Fa. Mettler-Toledo 25.11.97
- [2] St. Rau „Polymerblends - Stand der Technik zu Kombinationen aus ausgewählten Thermoplasten und Elastomeren“, unveröffentlichte Studienarbeit am IKV, Aachen 1991
- [3] Thermische Analyse an Kunststoffen - Methoden und Anwendungen, ME 99 458 023, Ecomed Verlagsgesellschaft

Résultats des mesures DSC et comparaison des propriétés des matériaux

| Propriété | Pièce usinée | Homopolymère | Copolymère |
|--------------------------------|--------------|--------------|------------|
| Pic de fusion DSC [°C] | 176.8 | 179.4 | 166.0 |
| MVI 190/2,16 [ml/10 min] | | 11 | 11 |
| Module d'Young | | 2500 | 2900 |
| Contrainte maximale en tension | | 58 | 65 |
| Allongement à la rupture | | 30 | 25 |
| Essai de résilience Charpy | | 15 | 6 |

Remarque: *Propriétés des matériaux selon Campus 4.0

avec ceux des deux types de polymère, il a été possible d'établir que la pièce usinée a été fabriquée à partir d'un homopolymère. Dans ce cas, l'identification pouvait être également faite par spectroscopie à infrarouges.

Conclusion

On dispose, avec l'analyse calorimétrique

- Différenciation de types de PP (type 1, 2 ou 3)
- Différenciation de types de POM (homo ou copolymère)
- Détermination de contraintes internes et de la fragilisation de styrènes
- Etude de la stabilité à l'oxydation
- Etude de la réticulation des thermodurcissables

Conseils

Noms de fichier contenant nombre d'informations

Lorsque l'on donne un nom à un fichier, il faut s'imposer dès le départ quelques lignes directrices. Ceci facilite les recherches ultérieures. Si le nom contient des informations, on évite ainsi d'ouvrir un fichier faux.

L'exemple de la méthode décrit ci-dessous présente quelques lignes directrices possibles:

Type de méthode

| Position | Signification | Définition |
|----------|---------------|---|
| 1 ... 2 | | D: dynamique I: isotherme A: alternée |
| 3 | | Vide |

Segment isotherme

I +150/100 N2 /20
x12345678901234

| Position | Signification | Définition |
|---------------|--------------------------|---------------------|
| x | Signe | |
| x+1 ... x+3 | | 3 caractères (°C) |
| x+4 | Séparation | / |
| x+5 ... x+7 | Durée du segment | 3 caractères (main) |
| x+8 | Vide | |
| x+9 ... x+11 | Gaz de balayage | 3 caractères |
| x+12 | Séparation | / |
| x+13 ... x+14 | Débit du gaz de balayage | 2 caractères (main) |

Une sélection de base de données pourrait donc se présenter de la façon suivante:

```
D -100...+700/10 Air/50
DI + 25...+200/20 N2 /50 +200/ 5 N2 /50
I +150/100 N2 /20
1234567890123456789012345678901234567890
```

Segment dynamique

D -100...+700/10 Air/50
x12345678901234567890

| Position | Signification | Définition |
|---------------|--------------------------|-----------------------|
| x | Signe | + ou - |
| x+1 ... x+3 | Température initiale | 3 caractères (°C) |
| x+4 ... X+6 | Séparation | ... |
| x+7 | Signe | + ou - |
| x+8 ...x+10 | Température finale | 3 caractères (°C) |
| x+11 | Séparation | / |
| x+12 ... x+13 | Vitesse de chauffe | 2 caractères |
| x+14 | Vide | |
| x+15 ... x+17 | Gaz de balayage | 3 caractères |
| x+18 | Séparation | / |
| x+19 ...x+20 | Débit du gaz de balayage | 2 caractères (ml/min) |

Alternée

A -100...+300/ 2 He /20 A1.0 P120
x123456789012345678901234567890

| Position | Signification | Définition |
|-----------------|-------------------------------|-------------------|
| ... x+ | Analogue au segment dynamique | |
| x+21 | Vide | |
| x+22 | A | Amplitude |
| x+23 ... x+ 25 | Amplitude | 3 caractères (°C) |
| x+ 26 | Vide | |
| x+ 27 | P | Période |
| x+ 28 ... x+ 30 | Période | 3 caractères (s) |

Avec une telle convention, ou une convention analogue, plusieurs utilisateurs peuvent facilement utiliser les méthodes. Sans devoir ouvrir le fichier de la méthode, on sait uniquement avec le nom, si la méthode en présence suffit ou non à ses besoins.

Détermination de la sensibilité (pente S) à la température du capteur DSC

La valeur par défaut de S du capteur FRS5 est de 35 000 dig/K, ce qui correspond à 270 $\mu\text{W}/\text{K}$ environ. La pente effective devrait être linéaire afin que la température calculée du pic ne soit jamais inférieure à celle du point de départ.

Pour déterminer S, utiliser l'équation bien

connue: $E = R_{th} \cdot S$; d'où $S = E / R_{th}$. R_{th} correspond à l'inverse de la pente d'une courbe de fusion pure. S est donc égal à la valeur absolue de la pente multipliée par la sensibilité calorimétrique à la température étudiée. La pente peut être calculée avec l'analyse du "Onset" (dans cet exemple - 19,82 $\text{mW}/\text{°C}$).

La sensibilité calorimétrique est calculée à l'aide des paramètres E_{rel} et dE_{rel} .

Remarque sur l'atlas FTIR de W.K. Schönherr

Atlas TG-FTIR sur les élastomères

Dans cet atlas de 125 pages, sont décrits les couplages TG-FTIR et leurs applications dans l'analyse des élastomères.

Les questions de base sur le couplage TG-FTIR, tout comme les propriétés des principales sortes de caoutchouc y sont traitées. Des informations telles les courbes TG et les spectres IR des produits de décomposition y figurent également.

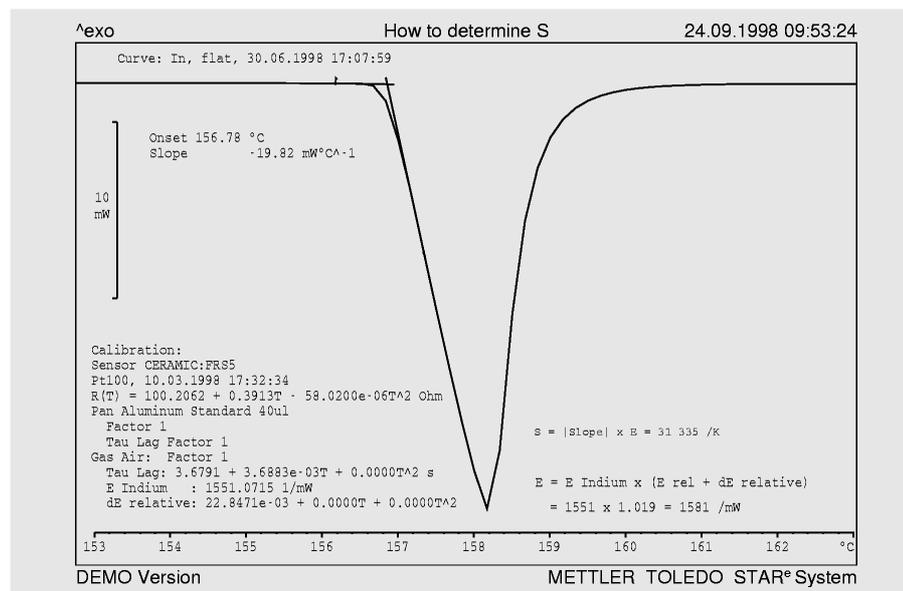
L'atlas FTIR est donc une importante source d'informations pour tous ceux qui travaillent avec les élastomères ou avec ce couplage de méthodes.

Commande à adresser à: Monsieur W.K. Schönherr, Nordring 1, D 34246 Vellmar.

Il n'existe actuellement que la version allemande, une version anglaise est prévue pour la fin 98 / le début 99.

Creuset pour la TGA à haute température TGA

Il n'existe pour la plage des hautes températures (1600 $^{\circ}\text{C}$), couverte actuellement par les TGA/SDTA851^e, que des creusets en platine ou en oxyde d'aluminium. Ceux-ci peuvent toutefois dans certaines conditions réagir avec l'échantillon. Ceci peut aller jusqu'à ce que l'échantillon ou les produits de décomposition fondent à travers le creuset et détériorent le porte-creuset. Il est donc conseillé, pour des conditions de sécurité, de placer un disque en saphir (et non de quartz!) sous le creuset. Les disques en saphir d'un diamètre de 7 mm, numéro de commande ME 00017759, conviennent parfaitement, leur influence sur le signal SDTA est négligeable.



L'équation suivante s'applique: $E(T) = E_{\text{indium}} \cdot (E_{\text{rel}}(T) + dE_{\text{rel}}(T))$

Les paramètres $E_{\text{rel}}(T)$ sont indiqués sous „Install./capteur“ → FRS5. Dans la plage de température au-dessus de 60 $^{\circ}\text{C}$, on a :

$$E_{\text{rel}}(T \geq 60 \text{ } ^{\circ}\text{C}) = 0,457 + 0,003918 \cdot T - 0,00000303 \cdot T^2,$$

donc pour cet exemple: $E_{\text{rel}}(156,6 \text{ } ^{\circ}\text{C}) = 0,9963$

E_{Indium} et $dE_{\text{rel}}(T)$ peuvent être pris des paramètres d'ajustage. $dE_{\text{rel}}(T)$ est aussi une fonction de la température. Dans cet exemple (voir courbe):

$$dE_{\text{rel}}(T) = 0,02285$$

$$E_{\text{Indium}} = 1551 \text{ mW}^{-1}$$

Il en ressort:

$$E(156,6 \text{ } ^{\circ}\text{C}) = 1551 \cdot (0,9963 + 0,02285) \text{ mW}^{-1} = 1581 \text{ mW}^{-1}$$

Par suite, la sensibilité S du thermoélément est:

$$S = E/R_{th} = I \text{ pente} \cdot E = 19,82 \cdot 1581 \text{ K}^{-1} = 31335 \text{ K}^{-1}$$

Exhibitions, Conferences and Seminars - Veranstaltungen, Konferenzen und Seminare

| | | |
|---|-----------------------|-------------------------|
| Pittcon | March 7-12, 1999 | Orlando, Florida (USA) |
| Eurostar PhandTA 4 | 24.-26. März 1999 | Karlsruhe (Deutschland) |
| 13. Ulm-Freiberger Kalorimetrietage | 17.-19. März 1999 | Freiberg (Deutschland) |
| International Summer School on Advanced Techniques in Thermal Analysis | May 26-28, 1999 | Copenhagen (Denmark) |
| 15 th European Conference on Thermophysical Properties | September 5-9, 1999 | Würzburg (Germany) |
| NATAS | September 20-22, 1999 | Savannah, Georgia (USA) |
| ICTAC 2000 | August 14-18, 2000 | Copenhagen (Denmark) |

TA Customer Courses and Seminars in Switzerland-Information and Course Registration: TA-Kundenkurse und Seminare in der Schweiz-Auskunft und Anmeldung bei:

Helga Judex, Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach,

Tel.: ++41-1 806 72 65, Fax: ++41-1 806 72 40, e-mail: helga.judex@mt.com

| | | | | | |
|------------------------|----------------|------------|------------------------|--------------------|------------|
| TMA (Deutsch) | 23. März 1999 | Greifensee | TMA (Deutsch) | 21. September 1999 | Greifensee |
| TGA (Deutsch) | 24. März 1999 | Greifensee | TGA (Deutsch) | 22. September 1999 | Greifensee |
| TGA (Deutsch) | 25. März 1999 | Greifensee | DSC Basic (Deutsch) | 23. September 1999 | Greifensee |
| DSC Advanced (Deutsch) | 26. März 1999 | Greifensee | DSC Advanced (Deutsch) | 24. September 1999 | Greifensee |
| TMA (English) | March 29, 1999 | Greifensee | TMA (English) | September 27, 1999 | Greifensee |
| TGA (English) | March 30, 1999 | Greifensee | TGA: (English) | September 28, 1999 | Greifensee |
| DSC Basic (English) | March 31, 1999 | Greifensee | DSC Basic (English) | September 29, 1999 | Greifensee |
| DSC Advanced (English) | April 1, 1999 | Greifensee | DSC Advanced (English) | September 30, 1999 | Greifensee |

Cours et séminaires d'Analyse Thermique en France et en Belgique

France: Renseignements et inscriptions par Christine Fauvarque, Mettler-Toledo S.A., Viroflay,

Tél.: ++33-1 30 97 16 89, Fax: ++33-1 30 97 16 60.

Belgique: Renseignements et inscriptions par Pat Hoogeras, N.V. Mettler-Toledo S.A., Lot,

Tél.: ++32-2 334 02 09, Fax: ++32 2 334 02 10.

| | | | | | |
|-------------------------|-----------------|-------------------|-------------------------|--------------------|----------------------|
| TMA (français) | 19 Avril 1999 | Viroflay (France) | Jour d'information | 23 Avril 1999 | Viroflay (France) |
| TGA (français) | 20 Avril 1999 | Viroflay (France) | Jour d'information | 22 Octobre 1999 | Viroflay (France) |
| DSC Basic (français) | 21 Avril 1999 | Viroflay (France) | Séminaire de Validation | 9 Juin 1999 | Lot (Belgique) |
| DSC Advanced (français) | 22 Avril 1999 | Viroflay (France) | Séminaire de Validation | 11 Juin 1999 | Viroflay (France) |
| TMA (français) | 18 Octobre 1999 | Viroflay (France) | Road Shows (un jour) | en semaine 5/1999 | Lyon et Marseille |
| TGA (français) | 19 Octobre 1999 | Viroflay (France) | | en semaine 10/1999 | Bordeaux et Toulouse |
| DSC Basic (français) | 20 Octobre 1999 | Viroflay (France) | | en semaine 11/1999 | Lille et Strasbourg |
| DSC Advanced (français) | 21 Octobre 1999 | Viroflay (France) | | en semaine 12/1999 | Nantes et Rennes |

TA-Kundenkurse und Seminare (Region Central)

Für nähere Informationen wenden Sie sich bitte an Mettler-Toledo GmbH, Giessen:

Frau Bianca Bochem, Tel.: ++49-641 507 431 oder Frau Ina Wolf, Tel.: ++49-641 507 404.

| | | | | | |
|---|------------|---------------|--------------------------------------|-------------------|---------------|
| Info-Seminar TA: | 19.04.1999 | Hannover/D | 29.04.1999 | Linz/A | |
| | 20.04.1999 | Berlin/D | 04.05.1999 | Stuttgart/D | |
| | 21.04.1999 | Münster/D | 06.05.1999 | München/D | |
| | 22.04.1999 | Leipzig/D | | | |
| | 23.04.1999 | Düsseldorf/D | DDK-Workshop | 23./24.02.1999 | Giessen/D |
| | 27.04.1999 | Frankfurt/D | TG-Workshop | 25./26.02.1999 | Giessen/D |
| | 20.04.1999 | Greifensee/CH | STAR ^e -Software-Workshop | 23.09.1999 | Giessen/D |
| | 27.04.1999 | Wien/A | STAR ^e -Software-Workshop | 23.09.1999 | Giessen/D |
| | 28.04.1999 | Graz/A | STAR ^e -Software-Workshop | 24.09.1999 | Giessen/D |
| | 29.04.1999 | Freiburg/D | TG-Workshop | 28./29.09.1999 | Giessen/D |
| | 22.04.1999 | Lausanne/CH | DDK-Workshop | 30.09./01.10.1999 | Giessen/D |
| Thermische Analyse in der Pharmazie - Methoden und Anwendungen: | | | | 08.06.1999 | Wetzlar/D |
| | | | | 10.06.1999 | Greifensee/CH |

TA-Customer Courses and Seminars in the Netherlands

For further information please contact: Hay Berden at Mettler-Toledo B.V., Tiel, Tel.: ++31 344 63 83 63.

Seminar Validation

June 7, 1999

Tiel

TA-Customer Courses and Seminars in Italy

For further information please contact:

Mettler-Toledo S.p.A., Novate Milanese, Tel.: ++39-2 333 321, Fax: ++39-2 356 2973.

TA Users seminars:

March 9-10, 1999

Novate Milanese

June 8-9, 1999

Novate Milanese

September 21-22, 1999

Novate Milanese

InfoDays TA:

March 23, 1999

Milan

April 13, 1999

Neaples

April 14, 1999

Rome

April 15, 1999

Firenze

April 27, 1999

Torino

May 12, 1999

Bologna

May 13, 1999

Venezia

TA-Customer Courses and Seminars for Sweden and Nordic countries

Please contact the product manager Fredrik Einarsson at Mettler-Toledo AB, Stockholm,

Tel.: ++0046-8 702 5024, Fax: ++46-8 642 4562, e-mail: fredrik.einarsson@mt.com

For people working in the

Polymer and Pharmaceutical field

March 18-19, 1999

Stockholm

TA-Customer Courses and Seminars in USA and Canada

Please contact your local instrument specialist or Jon Foreman at Mettler-Toledo Inc.,

Tel.: 1 800 METTLER (638-8537) extension 4687 or Fax: 1 614 438-4958.

TA-Customer Courses and Seminars in UK

For details of training courses and seminars please contact:

Rod Bottom at Mettler-Toledo Ltd., Leicester, Tel.: ++44-116 234 50 25, Fax: ++44-116 234 50 25.

For further information regarding meetings, products or applications please contact your local METTLER TOLEDO agency.

Bei Fragen zu weiteren Tagungen, den Produkten oder Applikationen wenden Sie sich bitte an Ihre lokale METTLER TOLEDO Vertretung.

Internet: <http://www.mt.com>

Redaktion

Mettler-Toledo GmbH, Analytical

Sonnenbergstrasse 74

CH-8603 Schwerzenbach, Schweiz

Dr. J. de Buhr, Dr. R. Riesen, J. Widmann, Dr. M. Schubnell, U. Jörimann

e-mail: urs.joerimann@mt.com

Tel.: ++41 1 806 73 87, Fax: ++41 1 806 72 60

Layout und Produktion: Promotion & Dokumentation Schwerzenbach G. Unterwegner

ME-51709910

METTLER TOLEDO

